

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-247510
(P2001-247510A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト ⁷ (参考)
C 0 7 C 51/235		C 0 7 C 51/235	4 H 0 0 6
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 51/25		C 0 7 C 51/25	
51/46		51/46	
57/055		57/055	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-63252(P2000-63252)

(22)出願日 平成12年3月8日(2000.3.8)

(71)出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72)発明者 松本 行弘
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72)発明者 西村 武
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(74)代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

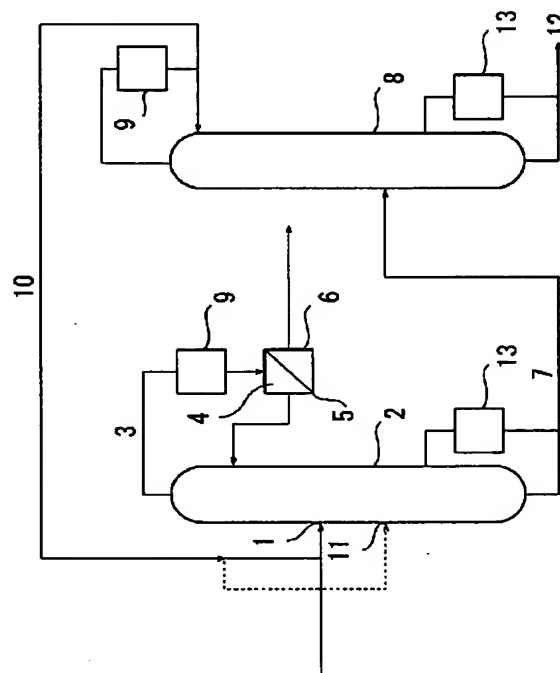
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 共沸脱水塔および酢酸分離塔とを用いるアクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 プロピレンおよび/またはアクロレインの接触気相酸化反応工程、該接触気相酸化反応の反応生成ガスに含まれるアクリル酸を捕集水溶液で捕集する工程、および該捕集工程で得たアクリル酸含有水溶液を脱水する工程とを含むアクリル酸の製造方法において、該脱水工程が水および酢酸と共沸する共沸溶剤を添加して蒸留し、かつ該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を0.06~0.80質量%に調整して該共沸脱水塔塔底液に共沸溶剤および水を実質的に含ませないことを特徴とする。該アクリル酸濃度の上記設定によって、各蒸留塔においてアクリル酸の重合物が発生しない。しかも、各蒸留塔からの留出物をアクリル酸製造工程のラインに供給することでアクリル酸を有効利用して収率を向上させ、かつ共沸脱水塔塔底液の共沸溶剤に含ませないことで共沸溶剤の分離エネルギーを無くすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロピレンおよび／またはアクロレインの接触気相酸化反応工程、該接触気相酸化反応の反応生成ガスに含まれるアクリル酸を捕集液で捕集する工程、および該捕集工程で得たアクリル酸含有水溶液を脱水する工程とを含むアクリル酸の製造方法において、該脱水工程が、水および酢酸と共沸する共沸溶剤を添加して蒸留し、かつ該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を 0.06～0.80 質量％に調整し、該共沸脱水塔塔底液に共沸溶剤および水を実質的に含ませないことを特徴とする、アクリル酸の製造方法。

【請求項 2】 該脱水工程に供給するアクリル酸含有水溶液のアクリル酸濃度が 5～80 質量％であることを特徴とする、請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 3】 該共沸脱水塔塔頂部のアクリル酸濃度の調整が、該共沸脱水塔にコンデンサーを付属させ少なくともアクリル酸、酢酸、共沸溶剤および水を含む凝縮液を得て、該凝縮液を共沸溶剤含有相と水相とに分離し、次いで該共沸溶剤含有相を該共沸脱水塔に還流するものである、請求項 1 または 2 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 4】 更に、該凝縮液の水相を捕集液として捕集工程で再使用するものである、請求項 3 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 5】 更に、該共沸脱水塔の塔底液を蒸留して酢酸を分離することを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 6】 酢酸分離塔の塔頂部からアクリル酸含有凝縮液を得て、少なくともその一部を該共沸脱水塔に供給することを特徴とする、請求項 5 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 7】 該アクリル酸含有凝縮液の供給場所が、該共沸脱水塔へのアクリル酸含有水溶液の供給位置と同じかそれより下部であることを特徴とする、請求項 6 記載のアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、共沸脱水塔における塔頂組成をアクリル酸濃度 0.06～0.80 質量％とすることで該塔底液に脱水溶剤および水を実質的に含ませないことを特徴とするアクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸は、アクリル繊維共重合体用、あるいはエマルジョンとして粘着剤に用いられる他、塗料、繊維加工、皮革、建築用材等として用いられ、その需要は拡大している。このため、安価な原料を使用して大型化を可能とし、しかも環境汚染の少ないプロセスの開発が求められており、プロピレン等の接触気相酸化反応によって製造されることが一般的である。し

かしながら接触気相酸化反応では、目的物であるアクリル酸の他に、アクロレイン、ホルムアルデヒドなどのアルヒド類、酢酸などのアクリル酸より低沸点の化合物、アクリル酸二量体などのアクリル酸より高沸点の化合物が副生する。このため、アクリル酸含有ガスの捕集、含まれるアルヒド類の除去、捕集液中の水の除去、次いで更に含まれる低沸物や高沸物の分離精製工程が必要となる。

【0003】しかしながら、これらの副生成物のなかでも、特に酢酸とアクリル酸自体とは化学的類似性を有し、気液平衡などの物理的・化学的性質が類似することから、両者の分離は容易でない。このため、アクリル酸を捕集した後のアクリル酸含有水溶液から共沸剤を用いて効率よく水を脱水蒸留し、更に酢酸を蒸留分離する方法等が多数提案されている。

【0004】例えば、特開昭 63-10691 号公報には、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素で接触気相酸化した生成ガスを捕集し、アクリル酸含有水溶液を脱水蒸留塔に供給し、次いで水と酢酸の双方に共沸する共沸溶剤の存在下に蒸留して実質的にアクリル酸含有水溶液中の全ての水および酢酸の一部を留去し、次いで酢酸の残存するアクリル酸を塔底液として抜き出して酢酸分離塔に導き、酢酸分離塔では含まれる酢酸を前記共沸剤と共に塔頂から留去する一方、塔底から精製アクリル酸を回収するアクリル酸の精製方法が開示されている。ここに、該発明は以下の問題点に鑑みて成されたものである。即ち、共沸脱水塔の塔底部に共沸溶剤を存在させない条件では酢酸が有効に除去できず、塔底液に共沸溶剤が存在しない条件で酢酸を除去しようとすれば、蒸留塔の中段から塔頂付近でアクリル酸が重合し、塔の圧力損失が上昇する致命的な欠点を生ずる。このため、共沸脱水塔と酢酸分離塔との二塔を用い、共沸脱水塔および酢酸分離塔の何れにおいても共沸溶剤を使用し、共沸脱水塔でアクリル酸水溶液中の水の全量および酢酸の一部を前記共沸溶剤と共に塔頂から留去し、次いで酢酸分離塔において脱水塔の塔底より抜き出した酢酸とアクリル酸とを前記共沸溶剤を用いて精製させている。

【0005】また、特開平 8-40974 号公報では、共沸脱水塔の塔底液中の共沸溶剤濃度を 5～30 重量％、水濃度を 0.5 重量％以下に保ち、かつ共沸脱水塔と酢酸分離塔とを用いその理論段数を各々 5～20 とするアクリル酸の精製方法が開示されている。アクリル酸は非常に重合しやすい物質であり、蒸留等の連続運転後には、共沸脱水蒸留塔の塔底付近および酢酸分離塔の塔頂付近に好ましくないポリマーが生成しやすく、該発明は、この点に鑑みてなされたものである。即ち、共沸脱水塔の塔底液の共沸溶剤濃度を 5～30 重量％、更に水の濃度を 0.5 重量％以下、より好ましくは 0.3～0.05 重量％とすることにより、共沸脱水塔のみなら

す酢酸分離塔でもアクリル酸の好ましくない重合を防止して、蒸留塔の長期連続運転を可能としている。この結果、共沸脱水塔で水の実質的全量と一部の酢酸を塔頂留出液中に除去し、塔底液中に含有する酢酸と、共沸溶剤濃度5～30質量%とを含むアクリル酸溶液を得る。特に、共沸脱水塔の塔底液の共沸溶剤濃度は、アクリル酸の重合防止の観点からは多い方が好ましいが、多すぎると酢酸分離塔で共沸溶剤を分離するためのエネルギーが大きくなり不経済であること、および酢酸分離塔では酢酸の分離に有利な共沸溶剤濃度であることが好ましく、この観点から共沸溶剤濃度を上記特定範囲に限定したものである。なお、該公報では、共沸脱水塔の塔底液中の水濃度の下限を0.05重量%としたのは、これを下回ると共沸脱水塔の塔底温度が高くなって重合防止のために好ましくなく、更に共沸脱水塔の共沸溶剤還流量を増加させなければならず、塔頂留出水中に酢酸が増加するため、酢酸分離塔留出液から酢酸を回収するときは、酢酸の回収量が低下する欠点があるからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アクリル酸を製造するためにアクリル酸含有水溶液に共沸溶剤を添加して共沸脱水し、ついで該共沸脱水塔の塔底液を酢酸分離塔に導いて酢酸と分離精製する二塔式の精製方法においては、共沸脱水塔の塔底液に含まれる共沸溶剤を次工程の酢酸分離塔で留去する必要がある、分離エネルギーが必要となり、かつアクリル酸製品から完全に共沸溶剤を除去することが困難な場合も生じた。

【0007】また、共沸溶剤の蒸留塔からのロス、使用量を少なくできれば製造単価を低減することができる。特に、各蒸留塔からの排出物質中には、再利用できるものが含まれているために、これを単に廃棄したのでは収率を低下させて不利であり、廃棄による環境汚染の原因ともなる。

【0008】このようなことから、アクリル酸の製造方法において、既存の施設を用いて最も精製エネルギーを少なくし、かつ蒸留塔等の重合を防止できるアクリル酸の製造方法の開発が望まれる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、アクリル酸含有水溶液を少なくとも共沸脱水塔と酢酸分離塔の二塔を用いて分離精製する際の共沸脱水塔の蒸留条件を詳細に検討した結果、共沸溶剤の実質的全量を塔頂留出液中に留出させても、該共沸脱水塔でアクリル酸が重合せず長期連続運転が可能であること、および塔底液に共沸溶剤が含まれないために、次工程の酢酸分離塔において共沸溶剤を分離する必要が無く、生産効率に優れかつ酢酸分離塔においてもアクリル酸の重合が発生しないことを見出し、本発明を完成させた。すなわち、上記課題は、以下の(1)～(7)によって達成される。

【0010】(1) プロピレンおよび/またはアクリル

レインの接触気相酸化反応工程、該接触気相酸化反応の反応生成ガスに含まれるアクリル酸を捕集液で捕集する工程、および該捕集工程で得たアクリル酸含有水溶液を脱水する工程とを含むアクリル酸の製造方法において、該脱水工程が、水および酢酸と共沸する共沸溶剤を添加して蒸留し、かつ該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を0.06～0.80質量%に調整し、該共沸脱水塔塔底液に共沸溶剤および水を実質的に含ませないことを特徴とする、アクリル酸の製造方法。

10 【0011】(2) 該脱水工程に供給するアクリル酸含有水溶液のアクリル酸濃度が55～80質量%であることを特徴とする、上記(1)記載のアクリル酸の製造方法。

【0012】(3) 該共沸脱水塔塔頂部のアクリル酸濃度の調整が、該共沸脱水塔にコンデンサーを付属させ少なくともアクリル酸、酢酸、共沸溶剤および水を含む凝縮液を得て、該凝縮液を共沸溶剤含有相と水相とに分離し、次いで該共沸溶剤含有相を該共沸脱水塔に還流するものである、上記(1)または(2)記載のアクリル酸の製造方法。

20 【0013】(4) 更に、該凝縮液の水相を捕集液として捕集工程で再使用するものである、上記(3)記載のアクリル酸の製造方法。

【0014】(5) 更に、該共沸脱水塔の塔底液を蒸留して酢酸を分離することを特徴とする、上記(1)～(4)のいずれかに記載のアクリル酸の製造方法。

【0015】(6) 酢酸分離工程で塔頂部からアクリル酸含有凝縮液を得て、少なくともその一部を該共沸脱水塔に供給することを特徴とする、上記(5)記載のアクリル酸の製造方法。

30 【0016】(7) 該アクリル酸含有凝縮液の供給場所が、該共沸脱水塔へのアクリル酸含有水溶液の供給位置と同じかそれより下部であることを特徴とする、上記(6)記載のアクリル酸の製造方法。

【0017】

【発明の実施のための形態】本発明のアクリル酸の製法方法は、プロピレンおよび/またはアクロレインの接触気相酸化反応工程、該接触気相酸化反応の反応生成ガスに含まれるアクリル酸を捕集水溶液で捕集する工程、および該捕集工程で得たアクリル酸含有水溶液を脱水する工程とを含むアクリル酸の製造方法において、該脱水工程が、水および酢酸と共沸する共沸溶剤を添加して蒸留し、かつ該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を0.06～0.80質量%に調整し、該共沸脱水塔塔底液に共沸溶剤および水を実質的に含ませないことを特徴とする。

【0018】従来は、共沸脱水塔におけるアクリル酸の重合を防止するために該塔の塔底液に共沸溶剤を含ませる蒸留条件を選択し、次の酢酸分離工程でも共沸溶剤を含ませるなどして共沸脱水塔および酢酸分離塔でのアクリル酸の重合を防止する

リル酸の重合を防止していた。しかしながら、共沸脱水塔の塔底液に共沸溶剤が全く存在しない条件で蒸留処理を行っても、共沸脱水塔の塔頂のアクリル酸濃度を上記範囲に設定すればアクリル酸の重合物が発生せず、このために共沸脱水塔の長期連続運転が可能であることが判明したのである。しかも、これによって共沸溶剤の使用量を低減でき、かつ酢酸分離塔における共沸剤分離のためのエネルギーが不要となり、製品中の共沸溶剤の残存を更に低減できることも判明した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】まず、本発明のアクリル酸は、原料ガスの分子状酸素含有ガスによる接触気相酸化反応を対象とする。具体的には、多管式反応器等の従来公知の反応器に、プロピレン、プロパンまたはアクロレイン等を酸化触媒を存在させて、分子状酸素含有ガス、不活性ガスを所定量供給させて接触気相酸化反応を行う。例えば、プロピレンを使用するとアクロレインが生成され、これを更に接触気相酸化反応することでアクリル酸を得ることができる。使用する原料ガス、酸化触媒、不活性ガス、分子状酸素含有ガス、反応温度などのアクリル酸の反応条件は、従来公知のアクリル酸の反応工程の何れの条件でもよい。

【0020】また、1種または2種以上のプロピレン、プロパン、またはアクロレインなどの原料成分を濃度1～15容量%、酸化反応を行わせるための分子状酸素比を原料成分に対し1～3倍、残りは二酸化炭素、水蒸気等の不活性ガスとする原料ガスを反応器に供給する。接触気相酸化反応を行う反応器は特に制限されないが、反応効率に優れる点多管式反応器を好ましく使用することができる。

【0021】例えば、本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、前段触媒としてプロピレンを含有する原料ガスを接触気相酸化反応してアクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0022】前段触媒としては、一般式 $Mo_a - Bi_b - Fe_c - Ad - Be - Cf - Dg - Ox$ (Mo 、 Bi 、 Fe はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 A はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 B はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 C はリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 D はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 O は酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、

f 、 g および x は、それぞれ Mo 、 Bi 、 Fe 、 A 、 B 、 C 、 D および O の原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0.1\sim10$ 、 $c=0.1\sim10$ 、 $d=2\sim20$ 、 $e=0.001\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim30$ であり、 x は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0023】また、後段触媒としては、一般式 $Mo_a - V_b - W_c - Cu_d - Ae - Bf - Cg - Ox$ (Mo はモリブデン、 V はバナジウム、 W はタングステン、 Cu は銅、 A はアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 C はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 O は酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および x は、それぞれ Mo 、 V 、 W 、 Cu 、 A 、 B 、 C および O の原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=2\sim14$ 、 $c=0\sim12$ 、 $d=0.1\sim5$ 、 $e=0\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim20$ であり、 x は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0024】本発明に使用する触媒の焼成温度を除く調製方法、および混合成形するために用いる酸化モリブデン以外の原料については特に限定されるものではなく、一般に用いられている方法および原料を採用することができる。また、触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとしてことができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0025】また、アクリル酸を捕集水溶液で捕集する工程とは、反応工程で得たガス中に含まれるアクリル酸を捕集液で捕集する工程であり、反応ガスのガス成分組成、捕集液の組成、捕集温度等を含む捕集条件は、従来公知のアクリル酸の捕集工程の何れの条件をも適用することができる。なお、酸化反応による反応生成ガスには、未反応のアクロレインが含まれる場合があり、蒸留やストリッピング等によりアクロレインを除去した後に上記アクリル酸含有水溶液を得ることが好ましい。

【0026】該捕集工程では、アクリル酸含有ガスを捕集塔内に導入し、一方、捕集塔の上部からアクリル酸を吸収する捕集液を塔内に導入して前記ガスと向流接触させてアクリル酸を吸収させる。該アクリル酸捕集塔に導かれる混合ガスは、一般にアクリル酸10～20質量%、酢酸0.2～1.0質量%、水5～15質量%の範囲を含む。

【0027】なお、捕集塔としては、棚段塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔などの公知の捕集塔を用いることができる。かかる捕集塔は、通常、棚段塔または充填塔が好ましい。充填塔の場合には、その内部には表面積が

大きく、通気性のある充填物が規則的にまたは不規則的に詰め込まれていて、充填物が詰め込まれた充填層の表面では気液の接触が行われる。

【0028】供給する捕集液には、水、有機酸含有水など公知の溶剤を挙げることができるが、これらを単独でもしくは混合して用いることができる。例えば、捕集塔における捕集液の組成として、アクリル酸0.1～5.0重量%、酢酸0.1～10重量%、水80～99.8重量%のものがある。

【0029】なお、かかる捕集液には、アクリル酸などの重合性物質の重合を防止するために、メトキノン、酢酸マンガ、ニトロソフェノール、クペロン、N-オキシル化合物、ジブチルチオカルバミン酸銅、フェノチアジン、またはハイドロキノンなどの公知の重合禁止剤を適宜加えることが好ましい。

【0030】捕集液は、予め上記の組成のものを調整して使用するが、後記するように共沸脱水塔に付属させた貯槽における水相をアクリル酸の捕集液としてアクリル酸捕集塔に循環して使用することもできる。

【0031】捕集塔の処理条件は、圧力、温度、吸収液組成、吸収液量によって決定され、温度が低く、吸収液量が多いことが好ましい条件であるが、次工程によっても制約を受けるため、これらの要件を加味して適切な条件に設定する。

【0032】本発明では、特に、共沸脱水塔に供給するアクリル酸含有水溶液のアクリル酸濃度を55～80質量%、より好ましくは60～75質量%、特に65～75質量%含有することが好ましく、従って、捕集塔条件はこのようなアクリル酸含有水溶液が得られる様に設定することが好ましい。アクリル酸と水との割合が50：50程度が最もアクリル酸の重合が発生しやいため、該アクリル酸含有水溶液のアクリル酸濃度が55質量%を下回ると次工程の共沸脱水塔でアクリル酸が重合し易くなるからである。また、水分量によって使用する共沸溶剤の量変動するが、共沸溶剤量を減らして蒸留エネルギーを低減させるためにも55質量%を上回ることが好ましいからである。その一方、80質量%を越えると捕集塔での捕集効率が極端に低下するからである。なお、該捕集塔塔底液の酢酸濃度としては、酢酸0.1～4質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。酢酸濃度は低い方が好ましいが、その一方、4質量%を越えると共沸脱水塔の塔底に酢酸が残存するために好ましくない。また、水濃度は、20～45質量%の範囲のものが一般的である。

【0033】本発明では、このアクリル酸含有水溶液を共沸脱水塔に導き、共沸溶剤を供給して共沸蒸留する。

【0034】ここで、共沸脱水塔には、棚段塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔などの公知の塔を用いることができる。かかる共沸脱水塔は、上記捕集塔と同様に、通常、棚段塔または充填塔が好ましくいずれでもよい。

【0035】本発明で使用する共沸溶剤としては、ヘプタン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、キシレンおよびそれらの混合物より選ばれた少なくとも1種を含む溶剤；ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ビニル、アクリル酸n-プロピル、酢酸アリル、酢酸イソプロベニル、プロピオン酸ビニル、プロピオン酸プロピル、クロトン酸メチル、吉草酸メチル、酪酸エチル、ジブチルエーテルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む溶剤；およびヘプタン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、キシレンおよびそれらの混合物より選ばれた少なくとも1種を含む溶剤と、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ビニル、アクリル酸n-プロピル、酢酸アリル、酢酸イソプロベニル、プロピオン酸ビニル、プロピオン酸プロピル、クロトン酸メチル、吉草酸メチル、酪酸エチル、ジブチルエーテルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む溶剤との混合溶剤を例示できる。

【0036】更に好ましくは、ヘプタン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンおよびそれらの混合物より選ばれた少なくとも1種を含む溶剤；上記溶剤とアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む混合溶剤、またはメタクリル酸エチル、ジイソプロピルケトン、アクリル酸n-プロピル、酢酸n-ブチルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む溶剤が挙げられる。

【0037】また、該共沸溶剤の使用量は、該共沸脱水塔に供給する捕集塔塔底液に含まれる水分含量や、用いる共沸溶剤の種類によって定まるため、一義的には定義することができないが、共沸用途に用いる従来公知の割合で使用するすることができる。特に、アクリル酸の重合を防止する観点からは共沸溶剤量が多い方が好ましいが、多ければ蒸留エネルギーが多量に必要となるため不利となる。

【0038】本発明では、該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を0.06～0.80質量%の範囲に調整する。本発明は、共沸脱水塔の塔底液に水と共沸溶剤とを実質的に含ませないことを特徴とし、これによって共沸溶剤の使用量を低減し、かつ酢酸分離塔における共沸溶剤の除去操作をなくすものである。そして、このよ

うに塔底液中に共沸溶剤と水とを含ませない条件を詳細に検討した結果、該共沸脱水塔の塔頂におけるアクリル酸濃度を 0.06~0.80 質量%、より好ましくは 0.08~0.60 質量%、特には 0.10~0.50 質量%の範囲に調整することで容易に達成できることが判明したのである。アクリル酸の沸点は 141℃であり、上記共沸溶剤と水、酢酸は、共沸組成を形成し、アクリル酸沸点よりも低くなる。従って、アクリル酸が塔頂からわずかも留出される条件を設定することで、水と共沸溶剤とを塔頂部から実質的に留出させて、結果として塔底液に水と共沸溶剤とを含ませないことができるのである。また、共沸蒸留塔に供給されるアクリル酸含有水溶液には、アクリル酸や酢酸等のほかにアルデヒドその他の軽沸物が含まれているが、塔頂でのアクリル酸濃度を 0.06 質量%以上とすることでこのような軽沸物であるアルヒド等も留出できるのである。これにより、軽沸物が混合することによるアクリル酸の重合も防止できる。その一方 0.80 質量%以内にすることで塔頂部でのアクリル酸濃度を制御し、その重合を防止することができる。

【0039】なお、従来、共沸脱水塔に供給する共沸溶剤を増やし、塔内の共沸溶剤濃度を高めることでアクリル酸の重合を防止していたが、次工程での共沸溶剤の分離が必要となっていた。本発明では、従来よりも多量に塔頂部でアクリル酸を留出させることで塔底液の共沸溶剤を実質的に全量除去し、共沸溶剤の分離工程を無くすることができるのである。しかも、上記のごとく、アルデヒドなどの軽沸物も蒸留除去することができるため共沸脱水塔のアクリル酸の重合の発生を有効に防止することができるのである。なお、共沸脱水塔塔底液の共沸溶剤および水を実質的に含ませないとは、いずれも 0.05 質量%以下にすることを意味し、好ましくは 0.04 質量%以下、更に好ましくは 0.02 質量%以下にすることをいう。

【0040】なお、共沸脱水塔の塔頂液のアクリル酸濃度を 0.06~0.80 質量%とするには、該共沸脱水塔の蒸留温度、塔内圧力、該共沸脱水塔に付属させるコンデンサーからの還流比等を調整することで達成できる。特に、塔頂ガスをコンデンサーで凝縮した後の凝縮液中には、上記のごとく高沸点物質以外の成分が含まれるが、実質的に共沸溶剤のみの有機相（以下、共沸溶剤含有相と称する。）とその他の成分を含む水相とに分離する。従って、該共沸溶剤含有相を共沸脱水塔に還流させると共沸溶剤を有効利用できるように好ましい。また、該水相もアクリル酸捕集塔の捕集液として使用することができる。すなわち、本発明は共沸溶剤の全量を共沸脱水塔の塔頂から留出し、このためアクリル酸の少量を塔頂から留出される条件となっているが、得られた凝縮液の共沸溶剤含有相と水相とをそれぞれ共沸脱水塔や捕集塔に循環して使用することで、これに含まれる共沸

溶剤やアクリル酸を有効に利用して生産収率を向上することができる。尚、該共沸溶剤含有相の還流比は、0.5~10 が好ましく、より好ましくは 2~9 である。この範囲で有れば、酢酸の分離が十分に達成できるからである。

【0041】一方、共沸脱水塔の塔底液の酢酸濃度は、0.02~3 質量%、より好ましくは 0.1~2 質量%、特には 0.2~1.5 質量%とする。アクリル酸精製の観点からは酢酸濃度は低い方が好ましいのであるが、0.02 質量%を下回る条件とするには脱水塔の理論段数を高め、溶剤量を多くする必要がある。また、操作圧が低下するためにコンデンサー伝熱面積をアップさせると共に、蒸気量を増やす必要がある。一方、3 質量%を越えると共沸脱水塔、酢酸分離塔の 2 塔のみで酢酸を除去することが困難になるからである。なお、本発明によれば、たとえ酢酸分離塔を有する 2 塔式の場合でも、精製に要する全蒸気量は酢酸分離塔を有さず共沸脱水塔のみで精製する 1 塔式の場合と比較して少ない。従って、精製に要する全エネルギー量や共沸脱水塔の理論段数などの設備を考慮すると、酢酸分離塔を配置しても 1 塔式と比較して経済的となる。

【0042】なお、共沸脱水塔の塔底液の温度はアクリル酸の重合を防止するために、120℃以下であることが好ましい。共沸脱水塔は通常減圧で操作されるため、塔頂圧力を制御することで塔底液の温度の制御が可能である。また、共沸脱水塔は理論段数は 10~20 段であることが好ましい。なお、該脱水共沸塔の塔頂圧力は通常、20~200 hPa で操作される。従来は、アクリル酸の重合を防止するために塔底液温を上げないように実質的に水の全量を除去する条件を選択しない場合もあったが、本発明では水を実質的に塔底液から除去してもアクリル酸の重合が生じないのである。この理由は明確ではないが、上記と同様にアルデヒド等の軽沸物が留去されることによるものと考えられる。

【0043】また、共沸脱水塔では、アクリル酸の好ましくない重合を防止する目的で、メトキノン、酢酸マンガ、ニトロソフェノール、クペロン、N-オキシル化合物、ジブチルチオカルバミン酸銅、フェノチアジン、またはハイドロキノンなどの公知の重合防止剤を適宜加えることが好ましい。これらの重合防止剤は、アクリル酸、共沸溶剤と水の少なくとも 1 種を含む溶液として塔頂および/または塔中から供給することができる。また、同様の目的で分子状酸素含有ガスを塔底から吹き込むこともできる。

【0044】このようにして得た共沸脱水塔の塔底液には、アクリル酸が 92~99 質量%、酢酸が 0.02~3 質量%含まれる。

【0045】本発明では、共沸脱水塔の塔底液から酢酸を分離して酢酸分離塔においてアクリル酸を精製することができる。

【0046】ここで、酢酸分離塔としては、棚段塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔などの公知の塔を用いることができる。かかる酢酸分離塔は、上記共沸脱水塔と同様に、通常、棚段塔または充填塔が好ましく塔内装物として充填物・棚段がありいずれでもよい。

【0047】酢酸分離塔の蒸留条件は、従来公知の蒸留条件で蒸留することができ、例えば、塔頂圧20～100 hPa、塔底温度100℃以下で行うことができる。従来は、酢酸分離塔における重合を防止するために酢酸分離塔においても共沸溶剤を添加し、または共沸脱水塔の塔底液中に共沸溶剤を残存させていたが、本発明によれば、共沸脱水塔における塔頂ガスのアクリル酸濃度を0.06～0.80質量%とすることで易重合性のアルデヒドを含む他の化合物を留去できるため、該塔底液のアクリル酸の重合を防止できるほか、これに続く酢酸分離塔におけるアクリル酸の重合も防止できる。しかも、酢酸分離塔における蒸留条件は、従来と同じ条件を設定することができるのである。しかも、本発明では酢酸分離塔に供給される共沸脱水塔塔底液には共沸溶剤が含まれないため、付属させるコンデンサーのガス凝縮温度が高く冷却水としてブラインを必要としない。更に、共沸溶剤を蒸留するエネルギーを少なくすることもできるのである。

【0048】また、酢酸分離塔は上記共沸脱水塔と同様に、アクリル酸の好ましくない重合を防止する目的で、メトキノン、酢酸マンガ、ニトロソフェノール、クペロン、N-オキシル化合物、ジブチルチオカルバミン酸銅、フェノチアジン、またはヒドロキノンなどの公知の重合禁止剤を適宜加えることが好ましい。これらの重合防止剤は、アクリル酸含有水溶液として塔頂および／または塔中から供給することができる。また、同様の目的で分子状酸素含有ガスを塔底から吹き込むこともできる。

【0049】本発明では、上記したように共沸脱水塔の塔頂ガス留出物の凝縮液を捕集塔や共沸脱水塔へ循環して使用することができる。またこの循環使用に加えまたは単独で、酢酸分離塔の塔頂部からアクリル酸を含有する留出ガスを得てこれを凝縮し、得られるアクリル酸含有凝縮液の少なくとも一部を共沸脱水塔に供給することができる。このようにアクリル酸含有凝縮液の一部を再循環させることで、アクリル酸を更に有効利用することができるからである。なお、一般には、該凝縮液中には、アクリル酸90～99質量%、酢酸1～10質量%が含まれる。この共沸脱水塔への循環において、該凝縮液の共沸脱水塔への供給位置は、共沸脱水塔へのアクリル酸含有捕集液の供給口と同じかそれより下部であることが好ましい。本発明で使用する共沸脱水塔の条件では、アクリル酸含有水溶液投入位置から下部にいくに連れて塔内のアクリル酸濃度が高くなること、および該凝縮液には共沸脱水塔に供給されるアクリル酸含有水溶液

よりもアクリル酸濃度が高いことを考慮して、共沸脱水塔への該凝縮液の供給位置をアクリル酸含有水溶液の供給位置と同じかそれより下部から供給する。このようにすれば、蒸留塔への精製対象溶液の供給が塔内組成に最も近い位置から供給されるために、共沸脱水塔での分離効率を低下させることがないからである。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

10 【0051】（触媒の製造例）純水150リットルを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kgおよびパラタングステン酸アンモニウム6.3kgを溶解した。この液に別に硝酸コバルト68.7kgを100リットルの純水に、硝酸第二鉄19kgを30リットルの純水に、硝酸ビスマス22.9kgを濃硝酸6リットルを加えた純水30リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き20質量%シリカゾル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.29kgを15リットルの純水に溶解した溶液を加えた。20 このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径5mmの円柱状に成形し、460℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た。

【0052】（実施例1）図1に示す工程図に従い、アクリル酸を製造した。

【0053】まず、上記製造例で得た反応管にプロピレンから主としてアクロレインを生成させる触媒（組成Mo 12、Bi 1.0、Fe 1、Co 5、W 0.5、Si 1、K 0.06の組成モル比）を充填し、プロピレン7容量%、酸素12容量%、水7容量%、その他の不活性ガス74容量%からなる原料ガスを毎時毎分169Nm³で供給した。反応器から得た反応ガスの組成はアクリル酸5.8容量%、水14.8容量%、不活性ガス76.3容量%、その他テレフタル酸、ホルムアルデヒド、マレイン酸の合計3.1容量%であった。

【0054】該アクリル酸含有ガスを捕集塔へ温度150℃で供給した。なお、塔頂から重合防止剤としてヒドロキノン添加した。該捕集塔は、塔頂絶対圧力110kPaで運転してアクリル酸を捕集した。該捕集塔の塔底液の組成は、アクリル酸63.8質量%、酢酸2.5質量%、水32.5質量%、残りマレイン酸、アセトアルデヒド、アクロレイン等と、ヒドロキノン200ppmよりなった。

【0055】次いで、該アクリル酸含有水溶液（捕集塔塔底液）の一部を図1に示す共沸脱水塔（2）にアクリル酸含有水溶液供給口（1）から供給した。

【0056】次いで、該捕集塔塔底液を、シーブトレイ40段を有する共沸脱水塔（2）の上から18段に10kg/hで供給した。また、該共沸脱水塔（2）にはこ

れに連続する酢酸分離塔（８）からの塔頂液（アクリル酸含有凝縮液）の一部を 1.6 kg/h で同じ１８段の該塔頂液供給口（１１）から供給した。共沸脱水塔

（２）の塔頂圧力は絶対圧 187 hPa とし１５段目の温度 65°C で蒸留し、共沸溶剤としてトルエンを用い、塔頂留出液を共沸脱水塔塔頂ガスライン（３）に付属するコンデンサー（９）で凝縮し、二相分離して得たトルエン相（共沸溶剤含有相）（４）を 19.5 kg/h で全量を還流すると、共沸脱水塔の塔頂ガスのアクリル酸濃度は 0.2 質量%となった。なお該トルエン相（４）には重合禁止剤としてフェノチアジンを 150 ppm となるように添加し、塔底からは分子状酸素を 40 Nリットル/h で供給して蒸留を行った。塔底液の酢酸濃度は 0.8 質量%であった。尚、該塔底液には、トルエン及び水は含まれていなかった。該塔底液は 8.1 kg/h で得られた。

【００５７】次いで、シープトレイ３５段を有する酢酸分離塔（８）の、塔頂から１８段に上記共沸脱水塔塔底液を供給した。塔頂圧力は絶対圧 53 hPa 、塔底から分子状酸素を 15 Nリットル/h で供給し、還流比を 2.0 として運転した。塔頂より酢酸 4 質量%を含むアクリル酸含有凝縮液 4.8 kg/h を付属するコンデンサー（９）の冷却によって凝縮して得て、このうち 1.6 kg/h を上記のように共沸脱水塔（２）に戻した。コンデンサー（９）からの還流液には重合禁止剤としてハイドロキノン 100 ppm になるように添加した。塔底から酢酸 500 ppm 以下のアクリル酸が、 6.5 kg/h で得られた。

【００５８】なお、共沸脱水塔（２）のリボイラ蒸気量は 10.2 kg/h であり、酢酸分離塔では 1.5 kg/h であり、必要なリボイラ蒸気量は合計 11.7 kg/h であった。

【００５９】上記条件にて、共沸脱水塔（２）と酢酸分離塔（８）を１４日間連続運転した後に塔内点検したところ、共沸脱水塔の１８段にわずかに付着物があつたのみで、他には重合物は全くみられなかった。

（比較例１）実施例１のアクリル酸含有水溶液、共沸脱水塔、酢酸分離塔を用い、共沸脱水塔の１５段目の温度を 60°C とすると、共沸脱水塔（２）塔頂部の塔頂ガスのアクリル酸濃度は 0.05 質量%となった。塔底液の酢酸濃度は、 1.7 質量%となり、これにトルエンおよび水は含まれていなかった。なお、塔底液は 6.5 kg/h で得られた。

【００６０】酢酸分離塔（８）では、塔底からの酢酸濃度が 500 ppm 以下になるように留出量を変更すると 5 kg/h になりこれを共沸脱水塔（２）に供給し、還流比を 1.0 とし、それ以外は実施例１と全く同じ条件で行った。

【００６１】なお、共沸脱水塔のリボイラ蒸気量は 9.8 kg/h であり、酢酸分離塔では 3.1 kg/h であ

り、必要なリボイラ蒸気量は合計 12.9 kg/h であった。

【００６２】５日間連続運転後、共沸脱水塔（２）塔底圧力が急激に上昇したため運転を停止し塔内点検をしたところ、１８段から３０段にかけてポリマーが 2.5 リットル付着していた。

（比較例２）実施例１のアクリル酸含有水溶液、共沸脱水塔、酢酸分離塔を用い、共沸脱水塔の１５段目の温度を 70°C に変更すると共沸脱水塔（２）塔頂部の塔頂ガスのアクリル酸濃度は 0.9 質量%となった。塔底液の酢酸濃度は 0.3 質量%であり、トルエンおよび水は含まれていなかった。なお、塔底液は 6.8 kg/h で得られた。

【００６３】酢酸分離塔（８）では、塔底からの酢酸 500 ppm 以下になるように留出量を変更すると 0.5 kg/h になり、これを共沸脱水塔（２）に供給し、還流比を 5.0 としたが、それ以外は実施例１と全く同じ条件で行った。

【００６４】なお、共沸脱水塔のリボイラ蒸気量は 10.6 kg/h であり、酢酸分離塔では 1.0 kg/h であり、必要なリボイラ蒸気量は合計 11.6 kg/h であった。

【００６５】７日間連続運転後、共沸脱水塔（２）塔底圧力が急激に上昇したため運転を停止し、塔内点検をしたところ、６段から１８段にかけてポリマーが 2.0 リットル付着していた。

（実施例２）図１に示す工程図に従い、アクリル酸を製造した。

【００６６】実施例１のアクリル酸含有水溶液を水とハイドロキノンで調整して、アクリル酸 49.0 質量%、酢酸 1.9 質量%、水 48.1 質量%、残りマレイン酸、アセトアルデヒド、アクロレインなどと、ハイドロキノン 200 ppm よりなる捕集塔塔底液を得た。

【００６７】次いで、シープトレイ４０段を有する共沸脱水塔（２）の上から１８段目をアクリル酸含有水溶液の供給口（１）として、該捕集塔塔底液を 7 kg/h で供給した。また、該共沸脱水塔（２）にはこれに連続する酢酸分離塔（８）からの塔頂液の一部を同じ１８段に供給した。

【００６８】共沸脱水塔（２）の塔頂圧力は絶対圧 187 hPa とし１５段目の温度 65°C で蒸留し、塔頂液を付属するコンデンサー（５）で凝縮し、二相分離して得たトルエン相（４）を 19.5 kg/h で全量を還流すると、塔頂ガスのアクリル酸濃度は 0.3 質量%となった。なお該還流液（４）には重合禁止剤としてフェノチアジンを 150 ppm となるように添加し、塔底からは分子状酸素を 40 Nリットル/h で供給して蒸留を行った。尚、該塔底液には、トルエン及び水は含まれていなかった。該塔底液は 3.8 kg/h で得られた。

【００６９】次いで、シープトレイ３５段を有する酢酸

分離塔（８）の、塔頂から１５段目以上記共沸脱水塔（２）塔底液を１０ｋｇ／ｈで供給した。塔頂圧力は絶対圧５３ｈＰａ、塔底からは分子状酸素１５Ｎリットル／ｈで供給し、還流比を６．０として運転した。塔頂より酢酸４質量％を含むアクリル酸を０．４ｋｇ／ｈで出し、これを上記のように共沸脱水塔（２）に戻した。コンデンサー（９）の還流液には重合禁止剤としてヒドロキノン１００ｐｐｍになるように添加した。塔底から酢酸５００ｐｐｍ以下のアクリル酸が３．４ｋｇ／ｈで得られた。

【００７０】なお、共沸脱水塔のリボイラ蒸気量は１０．４ｋｇ／ｈであり、酢酸分離塔では０．９ｋｇ／ｈであり、必要なリボイラ蒸気量は合計１１．３ｋｇ／ｈであった。

【００７１】上記条件にて、共沸脱水塔（２）と酢酸分離塔（３）を１４日間連続運転した後、塔内点検したところ、脱水塔の１８段から２５段に０．１リットルのポリマーがあった。

【００７２】（実施例３）酢酸分離塔からの塔頂液の一部を共沸脱水塔の３５段へ供給し、酢酸分離塔還流比を代えた以外は、実施例１と同じ条件でアクリル酸を製造した。

【００７３】その結果、酢酸分離塔塔底液が酢酸５００ｐｐｍ以下のアクリル酸になるようにするとアクリル酸凝縮液の還流比は１．６となった。また、共沸脱水塔の付着物の状況は、１８段にわずかに付着物があったのみで、他は重合物の付着は全くなかった。また、共沸脱水塔のリボイラ蒸気量は１０．２ｋｇ／ｈであり、酢酸分離塔では１．３ｋｇ／ｈであり、必要なリボイラ蒸気量は合計１１．５ｋｇ／ｈであった。

【００７４】（実施例４）図１に示す工程図に従い、アクリル酸を製造した。

【００７５】まず、実施例１で用いたアクリル酸含有水溶液を、シーブトレイ５０段を有する共沸脱水塔の上から２３段目に１０ｋｇ／ｈで供給した。共沸脱水塔の塔頂圧力は絶対圧１７３ｈＰａとし、１４段温度５７℃で蒸留し、塔頂ガスを付属するコンデンサー（９）で凝縮し、二相分離して得たトルエン相（４）を３０ｋｇ／ｈで全量を還流すると、塔頂ガスのアクリル酸濃度は、０．２質量％、リボイラーに供給した水蒸気量は１２．７ｋｇ／ｈとなった。なお、該還流液は重合禁止剤としてフェノチアジン１５０ｐｐｍとなるように添加し、塔底から分子状酸素を６０Ｎリットル／ｈで供給して蒸留

を行った。

【００７６】共沸脱水塔の蒸気量は１２．７ｋｇ／ｈであった。塔底液は、酢酸５００ｐｐｍ以下であり、トルエン及び水は全く含まれていなかった。

【００７７】上記条件にて、１４日間連続運転した後、塔内点検したところ、２３段にわずかに付着物があったのみで、他は全くみられなかった。

【００７８】

【発明の効果】本発明によれば、共沸脱水塔と酢酸分離塔とを用いるアクリル酸の製造方法において、共沸脱水塔の塔頂組成をマーカーとしてアクリル酸濃度を０．０６～０．８０質量％に調整するだけで、共沸脱水塔および酢酸分離塔におけるアクリル酸の重合を防止することができる。また、共沸溶剤が含まれない状態で酢酸分離塔におけるアクリル酸と酢酸との分離が成されるために、共沸溶剤の蒸留エネルギーを低減することができる。また、共沸溶剤が含まれるため酢酸分離塔に付属するコンデンサーの冷却用水としてブラインを使用しなくてもすむ。

【００７９】また、本発明では共沸脱水塔や酢酸分離塔からそれぞれ塔頂水相、塔頂留出液の一部または全部をアクリル酸捕集塔や共沸脱水塔に循環して使用するために、アクリル酸を有効利用することができる。しかも、酢酸分離塔塔頂留出液のフィード部位を共沸脱水塔の特定位置に設定することで、共沸脱水塔における分離効率を向上させることができる。

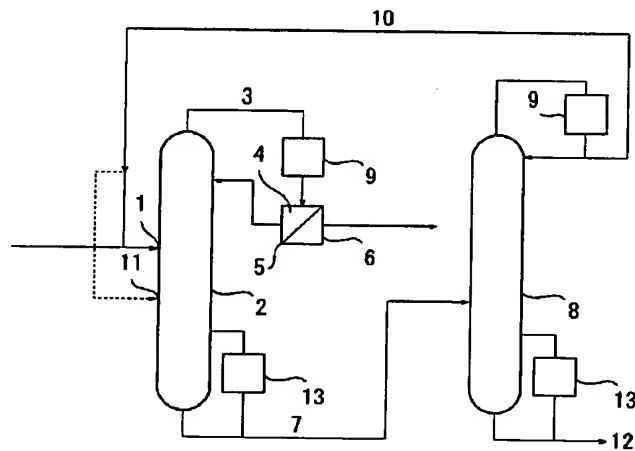
【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明のアクリル酸の製造工程を示す概略図である。

【符号の説明】

- １・・・アクリル酸含有水溶液供給口
- ２・・・共沸脱水塔
- ３・・・共沸脱水塔塔頂ガスライン
- ４・・・コンデンサー還流液（共沸溶剤含有相）
- ５・・・油水分離槽
- ６・・・水相
- ７・・・共沸脱水塔塔底液ライン
- ８・・・酢酸分離塔
- ９・・・コンデンサー
- １０・・・酢酸分離塔塔頂液ライン
- １１・・・酢酸分離塔塔頂液供給口
- １２・・・アクリル酸製品ライン
- １３・・・リボイラー

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 0 7 B 61/00

ターマコード (参考)

3 0 0

(72)発明者 坂元 一彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 原楨 英文

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC46 AD12 AD41 BA02

BA06 BA09 BA10 BA11 BA12

BA13 BA14 BA15 BA16 BA19

BA20 BA30 BB11 BB12 BB15

BB16 BB17 BB31 BB61 BC10

BC11 BC18 BC32 BD10 BD20

BD32 BD51 BD52 BD53 BE30

BS10

4H039 CA62 CA65 CC30